

Bibliographic Information

N,N-disubstituted aniline derivatives for use as active agents in agricultural fungicides. Tomitani, Kanji; Yoshikawa, Yukihiro; Kawashima, Hideo; Matsunaga, Hirofumi; Katsuta, Hiroyuki; Yanase, Juji; Kishi, Junro; Inami, Shunichi. (Mitsui Toatsu Chemicals, Japan). Jpn. Kokai Tokkyo Koho (1996), 21 pp. CODEN: JKXXAF JP 08176112 A2 19960709 Heisei. Patent written in Japanese. Application: JP 94-320411 19941222. CAN 125:221837 AN 1996:577537 CAPLUS (Copyright 2005 ACS on SciFinder (R))

Patent Family Information

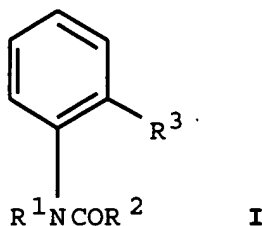
<u>Patent No.</u>	<u>Kind</u>	<u>Date</u>	<u>Application No.</u>	<u>Date</u>
JP 08176112	A2	19960709	JP 1994-320411	19941222

Priority Application

JP 1994-320411	19941222
----------------	----------

Abstract

Compds. of formula I (R¹ = acyl, carbamoyl, alkoxyalkyl, etc.; R² = substituted Ph or heterocycle; R³ = Ph, heterocycle, alkenyl, etc.) are suitable as active ingredients in fungicides for agricultural use against plant pathogens such as *Botrytis cinerea*, *Sphaerotheca fuliginea*, *Erysiphe graminis*, *S. humuli*, *Uncinula necator*, *Podosphaera leucotricha*, *Venturia inaequalis*, *V. nashicola*, *Gymnosporangium yamadae*, *Alternaria kikuchiana*, *A. mali*, *Puccinia striiformis*, *P. graminis*, *P. recondita*, *P. hordei*, etc. Thus, 0.16 g of N-acetyl-N-(2-phenyl)phenyl 4-trifluoromethyl-2-methylthiazole-5-carboxamide is prep'd. by acetylation of 0.20 g N-(2-phenyl)phenyl-4-trifluoromethyl-2-methylthiazole-5-carboxamide with 0.07 g anhyd. acetic acid.



THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-176112

(43) 公開日 平成8年(1996)7月9日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 D 213/78				
A 0 1 N 43/08		B		
43/26				
43/32				
43/54		A		

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 21 頁) 最終頁に続く

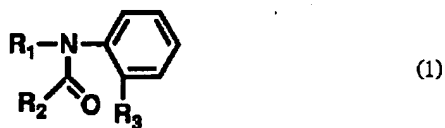
(21) 出願番号	特願平6-320411	(71) 出願人	000003126 三井東圧化学株式会社 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号
(22) 出願日	平成6年(1994)12月22日	(72) 発明者	富谷 完治 千葉県茂原市東郷1144番地 三井東圧化学株式会社内
		(72) 発明者	吉川 幸宏 千葉県茂原市東郷1144番地 三井東圧化学株式会社内
		(72) 発明者	川島 秀雄 千葉県茂原市東郷1144番地 三井東圧化学株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 N, N-ジ置換アニリン誘導体およびこれを有効成分とする農園芸用殺菌剤

(57) 【要約】

【構成】 一般式 (1)



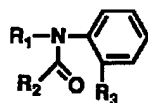
(式中、 R^1 は種々のアシル基、カルバモイル基、アルコキシアルキル基等を表し、 R^2 は置換基を有するフェニル基、種々のヘテロ環を表し、 R^3 はフェニル基、種々のヘテロ環、アルケニル基等を表す。) で表される N, N-ジ置換アニリン誘導体およびこれを有効成分とする農園芸用殺菌剤。

【効果】 一般式 (1) で表される N, N-ジ置換アニリン誘導体は、幅広い殺菌スペクトラムを有し、特に灰色カビ病菌等に対し、極めて優れた効果を有する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式(1)(化1)

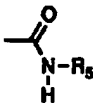
【化1】



(1)



A-1



A-2



A-3



A-4

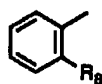
(式中、 R^4 は炭素数1～8個のアルキル基、炭素数1～8個のハロアルキル基、フェノキシメチル基を、 R^5 は炭素数1～8個のアルキル基あるいはフェニル基を表し、 R^6 は炭素数1～8個のアルキル基、炭素数1～8個のアルコキシアルキル基を表し、 R^7 は炭素数1～8

【式中、 R^1 は以下の化学式(化2)で表されるA-1ないしA-4のいずれかの基を意味し、

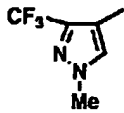
【化2】

個のアルキル基を表す。) R^2 は以下の化学式(化3)で表されるB-1ないしB-8のいずれかの基を意味し、

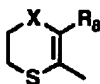
【化3】



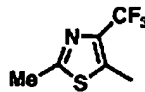
B-1



B-2



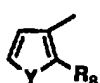
B-3



B-4



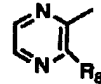
B-5



B-6



B-7



B-8

(式中、 R^8 はハロゲン原子、炭素数1～8個のアルキル基あるいは炭素数1～8個のハロアルキル基を、Xはメチレン基あるいは酸素原子を、Yは酸素原子あるいは

硫黄原子を表す) R^3 は以下の化学式(化4)で表されるC-1ないしC-9のいずれかの基を意味する。

【化4】



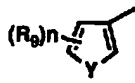
C-1



C-2



C-3



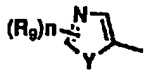
C-4



C-5



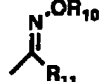
C-6



C-7



C-8



C-9

(式中、 R^9 は水素原子、炭素数1～8個のアルキル基、炭素数1～8個のハロアルキル基を、 R^{10} 、 R^{11} は水素原子、または炭素数1～8個のアルキル基を、Yは酸素原子あるいは硫黄原子を表す。またnは1から3の整数でnが2以上の時、 R^9 は同一であっても異なってもよい。) で表されるN、N-ジ置換アニリン誘導体。

【請求項2】 請求項1記載のN、N-ジ置換アニリン誘導体を有効成分として含有する農薬用殺菌剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はアミド基の窒素原子にアシル基、アルコキシアルキル基もしくはカルバモイル基を導入したカルボン酸アミド誘導体、及び該誘導体を有効成分として含有する農薬用殺菌剤に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来から極めて多岐にわたるカルボン酸アミド類が除草剤、殺菌剤として活性を示すことが広く知られており、中でも安息香酸アミド、あるいはヘテロ環カルボン酸アミドについては、殺菌剤として市販されている薬剤も多い。例えば、安息香酸アミドとして3'-イソプロピルオキシ-2-メチルベンズアニリド、あ

るいは α 、 α 、 α -トリフルオロ-3'-イソプロピルオキシ-2-トルアニリドはイネ紋枯病、ムギのさび病等に対する殺菌剤として市販されている。また、ヘテロ環カルボン酸アミドとしては5, 6-ジヒドロ-2-メチル-1, 4-オキサチン-3-カルボキシアニリド-4, 4-ジオキソドはキク白さび病、3, 4-ジヒドロ-6-メチル-2H-ピラン-5-カルボキシアニリドはムギのさび病に対する殺菌剤として市販されている。

【0003】更に、Pestic. Sci., 38, 1~7 (1993) には、チアゾールカルボン酸アミドがコハク酸脱水素酵素の働きを阻害することにより、Rhizoctonia 菌に対して活性を有すること、Aust. J. Chem., 36, 135~147 (1983) には、ピラゾールカルボン酸アミドが同様に Rhizoctonia 菌に対して活性を有することが記載されている。

【0004】一方特開平5-221, 994号公報および特開平6-199, 803号公報には、アミノ基の α -位にアルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、アルケニルオキシ基、アルキニル基、アルキニルオキシ基、シクロアルケニルオキシ基またはフェニル基の置換した種々の芳香族カルボン酸アニリド類が灰色カビ病 (Botrytis 菌) に効果を有することが記載されている。しかしながらそこに記載されている化合物は何れも

アミドの窒素原子上に水素原子を有したものであり、そこに具体的に開示された化合物について灰色カビ病に対する殺菌活性を試験したが、防除効果が低く、実用的なものではなかった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の課題は優れた病害防除効果を示すと共に、作物に対しても安全で、なおかつ新規な構造を有する農園芸用殺菌剤を提供することにある。

【0006】

【発明を解決するための手段および作用】本発明者等は前記課題を解決するため、鋭意検討した結果、N, N-ジ置換アニリン誘導体が灰色カビ病に対し強力な防除効果を示すことを見出し、本発明を完成した。

【0007】即ち、本発明は、一般式(1)(化5)

【0008】

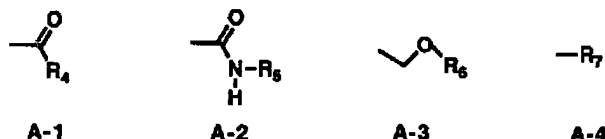
【化5】



【式中、 R^1 は以下の化学式(化6)で表されるA-1ないしA-4のいずれかの基を意味し、

【0009】

【化6】

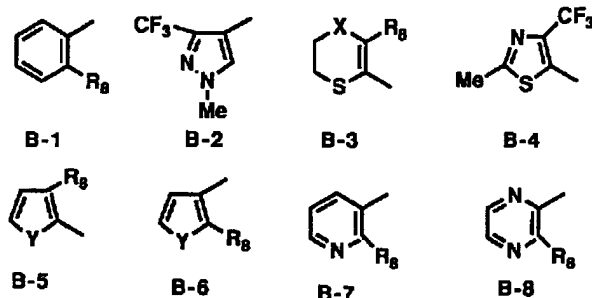


【0010】(式中、 R^4 は炭素数1~8個のアルキル基、炭素数1~8個のハロアルキル基、フェノキシメチル基を、 R^5 は炭素数1~8個のアルキル基あるいはフェニル基を表し、 R^6 は炭素数1~8個のアルキル基、炭素数1~8個のアルコキシアルキル基を表し、 R^7 は

炭素数1~8個のアルキル基を表す。) R^2 は以下の化学式(化7)で表されるB-1ないしB-8のいずれかの基を意味し、

【0011】

【化7】

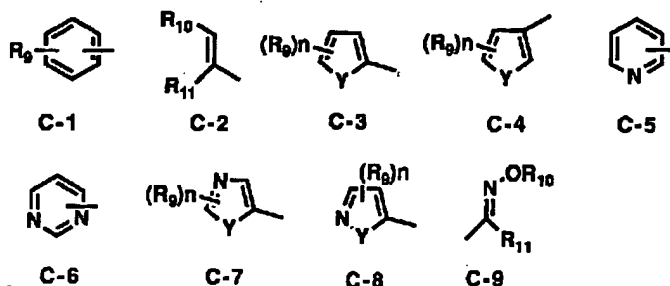


【0012】(式中、 R^8 はハロゲン原子、炭素数1~8個のアルキル基あるいは炭素数1~8個のハロアルキル基を、Xはメチレン基あるいは酸素原子を、Yは酸素原子あるいは硫黄原子を表す) R^3 は以下の化学式(化

8)で表されるC-1ないしC-9のいずれかの基を意味する。

【0013】

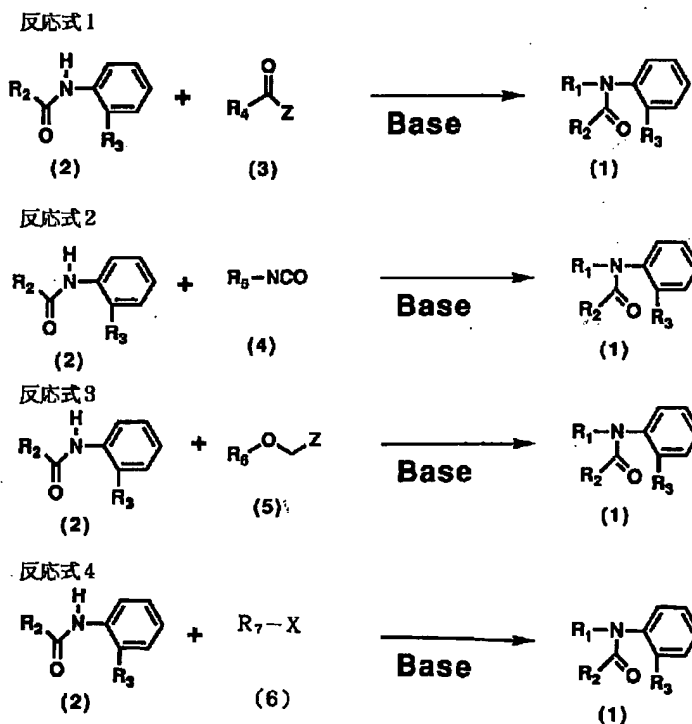
【化8】



【0014】(式中、 R^9 は水素原子、炭素数1～8個のアルキル基、炭素数1～8個のハロアルキル基を、 R^{10} 、 R^{11} は水素原子、または炭素数1～8個のアルキル基を、Yは酸素原子あるいは硫黄原子を表す。またnは1から3の整数でnが2以上の時、 R^9 は同一であっても異なってもよい。) で表されるN、N-ジ置換アニリン誘導体及び該誘導体を有効成分として含有する農薬用殺菌剤である。

【0015】本発明の一般式(1)で表されるアミド誘導体は新規な化合物であり、下記反応式1ないし4(化9)で表される方法により、一般式(2)で表されるカルボン酸アミドと一般式(3)、(4)、(5)あるいは(6)で表される化合物を塩基存在下に反応させることにより製造できる。

【0016】
【化9】



【0017】(式中、 R^1 は、反応式1で前記の基A-1を、反応式2で前記の基A-2を、反応式3で前記の基A-3を、反応式4で前記の基A-4を表し、 R^4 、 R^5 、 R^6 及び R^7 は前記と同じ意味を表し、Zは塩素もしくは臭素を表す。)

【0018】本発明に使用できる溶媒としては反応に不活性であればよく、例えばエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジメチルイミダゾリノン等の非プロトン性極性溶媒、ヘキサン、石油エーテル等の脂肪族炭化水素、ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素類等が挙げ

られ、これらの混合溶媒も使用できる。

【0019】本発明反応に用いられる塩基としてはアルカリ金属およびアルカリ土類金属の水素化物、例えば水素化ナトリウム、水素化カリウム等、アルカリ金属のアミド、例えばリチウムアミド、ナトリウムアミド等；アルカリ金属およびアルカリ土類金属の水酸化物、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム等、アルカリ金属のアミド、例えばリチウムアミド、ナトリウムアミド等、アルカリ金属およびアルカリ土類金属の炭酸塩、例えば炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム等、アルカリ金属およ

びアルカリ土類金属の炭酸水素塩、例えば炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、アルカリ金属アルキル、例えばメチルリチウム、ブチルリチウム、フェニルリチウム、メチルマグネシウムクロライド、アルカリ金属およびアルカリ土類金属のアルコキシド、例えばナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、カリウム-tert-ブトキシド、ジメトキシマグネシウム等、種々の有機塩基類、例えばトリエチルアミン、ピリジン、N、N-ジメチルアニリン、N-メチルピペリジン、ルチジン、4-ジメチルアミノピリジン等が挙げられ、特に好ましくは水素化ナトリウム、ナトリウムアミドである。これらの塩基の使用量は特に制限されるものではないが、好まし

くは一般式(2)で表されるカルボン酸アミドに対して5モル%から20モル%過剰に使用される。

【0020】以上の製造方法により製造できる本発明に係わる一般式(1)のN、N-ジ置換アニリン誘導体で農園芸用殺菌剤として好ましく用いられる化合物を以下の第1表(表1、2)、第2表(表3~8)、第3表(表9、10)、第4表(表11~16)、第5表(表17、18)、第6表(表19、20)、第7表(表21、22)及び第8表(表23、24)に列挙する。

【0021】

【表1】

第1表 ($R^2=2$ -クロロフェニルの場合)

R^1	R^3
アセチル	フェニル
アセチル	イソプロペニル
エタノイル	フェニル
エタノイル	イソプロペニル
プロパノイル	フェニル
プロパノイル	イソプロペニル
ブタノイル	フェニル
ブタノイル	イソプロペニル
ペンタノイル	フェニル
ペンタノイル	イソプロペニル
ヘキサノイル	フェニル
ヘキサノイル	イソプロペニル
N-エチルカルバモイル	フェニル
N-エチルカルバモイル	イソプロペニル
N-メチルカルバモイル	フェニル
N-メチルカルバモイル	イソプロペニル
N-フェニルカルバモイル	フェニル
N-フェニルカルバモイル	イソプロペニル
フェノキシメチル	フェニル
フェノキシメチル	イソプロペニル
メトキシメチル	フェニル

【0022】

【表2】

第1表 ($R^2=2$ -クロロフェニルの場合)

R^1	R^3
メトキシメチル	イソプロペニル
メトキシエトキシメチル	フェニル
メトキシエトキシメチル	イソプロペニル

【0023】

【表3】

第2表 ($R^2=3$ -トリフルオロメチル-1-メチル-4-ピラゾリルの場合)

R ¹	R ³
アセチル	フェニル
アセチル	イソプロペニル
アセチル	2-チエニル
アセチル	5-メチル-2-チエニル
アセチル	3-チエニル
アセチル	2-フリル
アセチル	2-ピリジル
アセチル	2-ピリミジル
アセチル	5-チアゾリル
アセチル	5-イソオキサゾリル
アセチル	1-(メトキシイミノ)エチル
エタノイル	フェニル
エタノイル	イソプロペニル
エタノイル	2-チエニル
エタノイル	5-メチル-2-チエニル
エタノイル	3-チエニル
エタノイル	2-フリル
エタノイル	2-ピリジル
エタノイル	2-ピリミジル
エタノイル	5-チアゾリル

【0024】

【表4】

第2表 (つづき)

R ¹	R ³
エタノイル	5-イソオキサゾリル
エタノイル	1-(メトキシイミノ)エチル
プロパノイル	フェニル
プロパノイル	イソプロペニル
プロパノイル	2-チエニル
プロパノイル	5-メチル-2-チエニル
プロパノイル	3-チエニル
プロパノイル	2-フリル
プロパノイル	2-ピリジル
プロパノイル	2-ピリミジル
プロパノイル	5-チアゾリル
プロパノイル	5-イソオキサゾリル
プロパノイル	1-(メトキシイミノ)エチル
ブタノイル	フェニル
ブタノイル	イソプロペニル
ブタノイル	2-チエニル
ブタノイル	5-メチル-2-チエニル
ブタノイル	3-チエニル
ブタノイル	2-フリル
ブタノイル	2-ピリジル
ブタノイル	2-ピリミジル

【0025】

【表5】

第2表 (つづき)

R ¹	R ³
ブタノイル	5-チアゾリル
ブタノイル	5-イソオキサゾリル
ブタノイル	1-(メトキシイミノ)エチル
ペンタノイル	フェニル
ペンタノイル	イソプロペニル
ペンタノイル	2-チエニル
ペンタノイル	5-メチル-2-チエニル
ペンタノイル	3-チエニル
ペンタノイル	2-フリル
ペンタノイル	2-ピリジル
ペンタノイル	2-ピリミジル
ペンタノイル	5-チアゾリル
ペンタノイル	5-イソオキサゾリル
ペンタノイル	1-(メトキシイミノ)エチル
ヘキサノイル	フェニル
ヘキサノイル	イソプロペニル
ヘキサノイル	2-チエニル
ヘキサノイル	5-メチル-2-チエニル
ヘキサノイル	3-チエニル
ヘキサノイル	2-フリル

【0026】

【表6】

第2表 (つづき)

R ¹	R ³
ヘキサノイル	2-ピリジル
ヘキサノイル	2-ピリミジル
ヘキサノイル	5-チアゾリル
ヘキサノイル	5-イソオキサゾリル
ヘキサノイル	1-(メトキシイミノ)エチル
N-エチルカルバモイル	フェニル
N-エチルカルバモイル	イソプロペニル
N-エチルカルバモイル	2-チエニル
N-エチルカルバモイル	5-メチル-2-チエニル
N-エチルカルバモイル	3-チエニル
N-エチルカルバモイル	2-フリル
N-エチルカルバモイル	2-ピリジル
N-エチルカルバモイル	2-ピリミジル
N-エチルカルバモイル	5-チアゾリル
N-エチルカルバモイル	5-イソオキサゾリル
N-エチルカルバモイル	1-(メトキシイミノ)エチル
N-フェニルカルバモイル	フェニル
N-フェニルカルバモイル	イソプロペニル

N-フェニルカルバモイル	2-チエニル
N-フェニルカルバモイル	5-メチル-2-チエニル

【0027】

【表7】

第2表 (つづき)

R ¹	R ³
N-フェニルカルバモイル	3-チエニル
N-フェニルカルバモイル	2-フリル
N-フェニルカルバモイル	2-ピリジル
N-フェニルカルバモイル	2-ピリミジル
N-フェニルカルバモイル	5-チアゾリル
N-フェニルカルバモイル	5-イソオキサゾリル
N-フェニルカルバモイル	1-(メトキシイミノ)エチル
フェノキシメチル	フェニル
フェノキシメチル	イソプロペニル
フェノキシメチル	2-チエニル
フェノキシメチル	5-メチル-2-チエニル
フェノキシメチル	3-チエニル
フェノキシメチル	2-フリル
フェノキシメチル	2-ピリジル
フェノキシメチル	2-ピリミジル
フェノキシメチル	5-チアゾリル
フェノキシメチル	5-イソオキサゾリル
フェノキシメチル	1-(メトキシイミノ)エチル
メトキシメチル	フェニル
メトキシメチル	イソプロペニル

【0028】

【表8】

第2表 (つづき)

R ¹	R ³
メトキシメチル	2-チエニル
メトキシメチル	5-メチル-2-チエニル
メトキシメチル	3-チエニル
メトキシメチル	2-フリル
メトキシメチル	2-ピリジル
メトキシメチル	2-ピリミジル
メトキシメチル	5-チアゾリル
メトキシメチル	5-イソオキサゾリル
メトキシメチル	1-(メトキシイミノ)エチル
メトキシエトキシメチル	フェニル
メトキシエトキシメチル	イソプロペニル
メトキシエトキシメチル	2-チエニル
メトキシエトキシメチル	5-メチル-2-チエニル
メトキシエトキシメチル	3-チエニル
メトキシエトキシメチル	2-フリル
メトキシエトキシメチル	2-ピリジル

メトキシエトキシメチル	2-ピリミジル
メトキシエトキシメチル	5-チアゾリル
メトキシエトキシメチル	5-イソオキサゾリル
メトキシエトキシメチル	1-(メトキシイミノ)エチル

【0029】

【表9】

第3表 ($R^2=3$ -メチルオキサチイン-2-イルの場合)

R^1	R^3
アセチル	フェニル
アセチル	イソプロペニル
エタノイル	フェニル
エタノイル	イソプロペニル
プロパノイル	フェニル
プロパノイル	イソプロペニル
ブタノイル	フェニル
ブタノイル	イソプロペニル
ペンタノイル	フェニル
ペンタノイル	イソプロペニル
ヘキサノイル	フェニル
ヘキサノイル	イソプロペニル
N-エチルカルバモイル	フェニル
N-エチルカルバモイル	イソプロペニル
N-メチルカルバモイル	フェニル
N-メチルカルバモイル	イソプロペニル
N-フェニルカルバモイル	フェニル
N-フェニルカルバモイル	イソプロペニル
フェノキシメチル	フェニル
フェノキシメチル	イソプロペニル

【0030】

【表10】

第3表 (つづき)

R^1	R^3
メトキシメチル	フェニル
メトキシメチル	イソプロペニル
メトキシエトキシメチル	フェニル
メトキシエトキシメチル	イソプロペニル

【0031】

【表11】

第4表 ($R^2=4$ -トリフルオロメチル-2-メチル-5-チアゾリルの場合)

R^1	R^3
アセチル	フェニル
アセチル	イソプロペニル
アセチル	2-チエニル

アセチル	5-メチル-2-チエニル
アセチル	3-チエニル
アセチル	2-フリル
アセチル	2-ビリジル
アセチル	2-ビリミジル
アセチル	5-チアゾリル
アセチル	5-イソオキサゾリル
アセチル	1-(メトキシイミノ)エチル
エタノイル	フェニル
エタノイル	イソプロペニル
エタノイル	2-チエニル
エタノイル	5-メチル-2-チエニル
エタノイル	3-チエニル
エタノイル	2-フリル
エタノイル	2-ビリジル
エタノイル	2-ビリミジル
エタノイル	5-チアゾリル

【0032】

【表12】

第4表 (つづき)

R ¹	R ³
エタノイル	5-イソオキサゾリル
エタノイル	1-(メトキシイミノ)エチル
プロパノイル	フェニル
プロパノイル	イソプロペニル
プロパノイル	2-チエニル
プロパノイル	5-メチル-2-チエニル
プロパノイル	3-チエニル
プロパノイル	2-フリル
プロパノイル	2-ビリジル
プロパノイル	2-ビリミジル
プロパノイル	5-チアゾリル
プロパノイル	5-イソオキサゾリル
プロパノイル	1-(メトキシイミノ)エチル
ブタノイル	フェニル
ブタノイル	イソプロペニル
ブタノイル	2-チエニル
ブタノイル	5-メチル-2-チエニル
ブタノイル	3-チエニル
ブタノイル	2-フリル
ブタノイル	2-ビリジル

【0033】

【表13】

第4表 (つづき)

R ¹	R ³
ブタノイル	2-ビリミジル

ブタノイル	5-チアゾリル
ブタノイル	5-イソオキサゾリル
ブタノイル	1-(メトキシイミノ)エチル
ペンタノイル	フェニル
ペンタノイル	イソプロペニル
ペンタノイル	2-チエニル
ペンタノイル	5-メチル-2-チエニル
ペンタノイル	3-チエニル
ペンタノイル	2-フリル
ペンタノイル	2-ピリジル
ペンタノイル	2-ピリミジル
ペンタノイル	5-チアゾリル
ペンタノイル	5-イソオキサゾリル
ペンタノイル	1-(メトキシイミノ)エチル
ヘキサノイル	フェニル
ヘキサノイル	イソプロペニル
ヘキサノイル	2-チエニル
ヘキサノイル	5-メチル-2-チエニル
ヘキサノイル	3-チエニル

【0034】

【表14】

第4表 (つづき)

R ¹	R ³
ヘキサノイル	2-フリル
ヘキサノイル	2-ピリジル
ヘキサノイル	2-ピリミジル
ヘキサノイル	5-チアゾリル
ヘキサノイル	5-イソオキサゾリル
ヘキサノイル	1-(メトキシイミノ)エチル
N-エチルカルバモイル	フェニル
N-エチルカルバモイル	イソプロペニル
N-エチルカルバモイル	2-チエニル
N-エチルカルバモイル	5-メチル-2-チエニル
N-エチルカルバモイル	3-チエニル
N-エチルカルバモイル	2-フリル
N-エチルカルバモイル	2-ピリジル
N-エチルカルバモイル	2-ピリミジル
N-エチルカルバモイル	5-チアゾリル
N-エチルカルバモイル	5-イソオキサゾリル
N-エチルカルバモイル	1-(メトキシイミノ)エチル
N-フェニルカルバモイル	フェニル
N-フェニルカルバモイル	イソプロペニル
N-フェニルカルバモイル	2-チエニル

【0035】

【表15】

第4表 (つづき)

R ¹	R ³
----------------	----------------

N-フェニルカルバモイル	5-メチル-2-チエニル
N-フェニルカルバモイル	3-チエニル
N-フェニルカルバモイル	2-フリル
N-フェニルカルバモイル	2-ピリジル
N-フェニルカルバモイル	2-ピリミジル
N-フェニルカルバモイル	5-チアゾリル
N-フェニルカルバモイル	5-イソオキサゾリル
N-フェニルカルバモイル	1-(メトキシイミノ)エチル
フェノキシメチル	フェニル
フェノキシメチル	イソプロペニル
フェノキシメチル	2-チエニル
フェノキシメチル	5-メチル-2-チエニル
フェノキシメチル	3-チエニル
フェノキシメチル	2-フリル
フェノキシメチル	2-ピリジル
フェノキシメチル	2-ピリミジル
フェノキシメチル	5-チアゾリル
フェノキシメチル	5-イソオキサゾリル
フェノキシメチル	1-(メトキシイミノ)エチル
メトキシメチル	フェニル

【0036】

【表16】

第4表 (つづき)

R ¹	R ³
メトキシメチル	イソプロペニル
メトキシメチル	2-チエニル
メトキシメチル	5-メチル-2-チエニル
メトキシメチル	3-チエニル
メトキシメチル	2-フリル
メトキシメチル	2-ピリジル
メトキシメチル	2-ピリミジル
メトキシメチル	5-チアゾリル
メトキシメチル	5-イソオキサゾリル
メトキシメチル	1-(メトキシイミノ)エチル
メトキシエトキシメチル	フェニル
メトキシエトキシメチル	イソプロペニル
メトキシエトキシメチル	2-チエニル
メトキシエトキシメチル	5-メチル-2-チエニル
メトキシエトキシメチル	3-チエニル
メトキシエトキシメチル	2-フリル
メトキシエトキシメチル	2-ピリジル
メトキシエトキシメチル	2-ピリミジル
メトキシエトキシメチル	5-チアゾリル
メトキシエトキシメチル	5-イソオキサゾリル
メトキシエトキシメチル	1-(メトキシイミノ)エチル

【0037】

【表17】

第5表 ($R^2=3$ -メチル-2-チエニルの場合)

R^1	R^3
アセチル	フェニル
アセチル	イソプロペニル
エタノイル	フェニル
エタノイル	イソプロペニル
プロパノイル	フェニル
プロパノイル	イソプロペニル
ブタノイル	フェニル
ブタノイル	イソプロペニル
ペンタノイル	フェニル
ペンタノイル	イソプロペニル
ヘキサノイル	フェニル
ヘキサノイル	イソプロペニル
N-エチルカルバモイル	フェニル
N-エチルカルバモイル	イソプロペニル
N-メチルカルバモイル	フェニル
N-メチルカルバモイル	イソプロペニル
N-フェニルカルバモイル	フェニル
N-フェニルカルバモイル	イソプロペニル
フェノキシメチル	フェニル
フェノキシメチル	イソプロペニル

【0038】

【表18】

第5表 (つづき)

R^1	R^3
メトキシメチル	フェニル
メトキシメチル	イソプロペニル
メトキシエトキシメチル	フェニル
メトキシエトキシメチル	イソプロペニル

【0039】

【表19】

第6表 ($R^2=2$ -メチル-3-フリルの場合)

R^1	R^3
アセチル	フェニル
アセチル	イソプロペニル
エタノイル	フェニル
エタノイル	イソプロペニル
プロパノイル	フェニル
プロパノイル	イソプロペニル
ブタノイル	フェニル
ブタノイル	イソプロペニル
ペンタノイル	フェニル
ペンタノイル	イソプロペニル

ヘキサノイル	フェニル
ヘキサノイル	イソプロペニル
N-エチルカルバモイル	フェニル
N-エチルカルバモイル	イソプロペニル
N-メチルカルバモイル	フェニル
N-メチルカルバモイル	イソプロペニル
N-フェニルカルバモイル	フェニル
N-フェニルカルバモイル	イソプロペニル
フェノキシメチル	フェニル
フェノキシメチル	イソプロペニル

【0040】

【表20】

第6表 (つづき)

R ¹	R ³
メトキシメチル	フェニル
メトキシメチル	イソプロペニル
メトキシエトキシメチル	フェニル
メトキシエトキシメチル	イソプロペニル

【0041】

【表21】

第7表 (R²=2-クロロ-3-ピリジルの場合)

R ¹	R ³
アセチル	フェニル
アセチル	イソプロペニル
エタノイル	フェニル
エタノイル	イソプロペニル
プロパノイル	フェニル
プロパノイル	イソプロペニル
ブタノイル	フェニル
ブタノイル	イソプロペニル
ペンタノイル	フェニル
ペンタノイル	イソプロペニル
ヘキサノイル	フェニル
ヘキサノイル	イソプロペニル
N-エチルカルバモイル	フェニル
N-エチルカルバモイル	イソプロペニル
N-メチルカルバモイル	フェニル
N-メチルカルバモイル	イソプロペニル
N-フェニルカルバモイル	フェニル
N-フェニルカルバモイル	イソプロペニル
フェノキシメチル	フェニル
フェノキシメチル	イソプロペニル

【0042】

【表22】

第7表 (つづき)

--	--

R ¹	R ³
メトキシメチル	フェニル
メトキシメチル	イソプロペニル
メトキシエトキシメチル	フェニル
メトキシエトキシメチル	イソプロペニル

【0043】

【表23】

第8表 (R²=2-クロロ-3-ピラジニルの場合)

R ¹	R ³
アセチル	フェニル
アセチル	イソプロペニル
エタノイル	フェニル
エタノイル	イソプロペニル
プロパノイル	フェニル
プロパノイル	イソプロペニル
ブタノイル	フェニル
ブタノイル	イソプロペニル
ペンタノイル	フェニル
ペンタノイル	イソプロペニル
ヘキサノイル	フェニル
ヘキサノイル	イソプロペニル
N-エチルカルバモイル	フェニル
N-エチルカルバモイル	イソプロペニル
N-メチルカルバモイル	フェニル
N-メチルカルバモイル	イソプロペニル
N-フェニルカルバモイル	フェニル
N-フェニルカルバモイル	イソプロペニル
フェノキシメチル	フェニル
フェノキシメチル	イソプロペニル

【0044】

【表24】

第8表 (つづき)

R ¹	R ³
メトキシメチル	フェニル
メトキシメチル	イソプロペニル
メトキシエトキシメチル	フェニル
メトキシエトキシメチル	イソプロペニル

【0045】本発明の一般式(1)で表わされる化合物は、キュウリ、トマト、イチゴ、ブドウ等の灰色かび病(*Botrytis cinerea*)の他、ウリ類のうどんこ病(*Sphaerotheca fuliginea*)、ムギ類のうどんこ病(*Erysiphe graminis* f. sp. *hordei*, f. sp. *tritici*)、イチゴうどんこ病(*Sphaerotheca humuli*)、ブドウうどんこ病(*Uncinula necator*)、リンゴうどんこ病(*Podosphaera leucotrich*

a)、リンゴ黒星病(*Venturia inaequalis*)、ナシ黒星病(*Venturia nashicola*)、リンゴ赤星病(*Gymnosporangium yamadae*)、ナシ黒斑病(*Alternaria kikuchiana*)、リンゴ斑点落葉病(*Alternaria mali*)、ムギ類のさび病(*Puccinia striiformis*, *P. graminis*, *P. recondita*, *P. hordei*)等に対し優れた防除効果を示す。

【0046】本発明に係わる一般式(1)で表わされる

化合物を農園芸用殺菌剤として使用する場合は、処理する植物に対して原体をそのまま使用してもよいが、一般には不活性な液体担体または固体担体と混合し、通常用いられる製剤形態である粉剤、水和剤、フロワブル剤、乳剤、粒剤およびその他の一般に慣用される形態の製剤として使用される。更に製剤上必要ならば補助剤を添加することもできる。

【0047】ここでいう担体とは、処理すべき部位への有効成分の到達を助け、また有効成分化合物の貯蔵、輸送、取扱いを容易にするために配合される合成または天然の無機または有機物質を意味する。担体としては、通常農園芸用薬剤に使用されるものであるならば固体または液体のいずれでも使用でき、特定のものに限定されるものではない。

【0048】例えば、固体担体としては、モンモリロナイト、カオリナイト等の粘土類、珪藻土、白土、タルク、パーミュキュライト、石膏、炭酸カルシウム、シリカゲル、硫安等の無機物質、大豆粉、鯨屑、小麦粉等の植物性有機物質および尿素等があげられる。

【0049】液体担体としては、トルエン、キシレン、クメン等の芳香族炭化水素類、クロシン、鉱油などのパラフィン系炭化水素類、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類、ジオキサン、ジエチレングリコールジメチルエーテルなどのエーテル類、メタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコールなどのアルコール類、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドおよび水等があげられる。

【0050】更に本発明化合物の効力を増強するために、製剤の剤型、適用場面等を考慮して目的に応じてそれぞれ単独に、または組み合わせて次の様な補助剤を使用することも出来る。補助剤としては、通常農園芸用薬剤に使用される界面活性剤、結合剤（例えば、リグニンスルホン酸、アルギン酸、ポリビニルアルコール、アラビアゴム、CMCナトリウム等）、安定剤（例えば、酸化防止用にフェノール系化合物、チオール系化合物または高級脂肪酸エステル等を用いたり、pH調整剤として燐酸塩を用いたり、時に光安定剤も用いる）等を必要に応じて単独または組み合わせて使用出来る。更に場合によっては防菌防黴のために工業用殺菌剤、防菌防黴剤などを添加することもできる。

【0051】補助剤について更に詳しく述べる。乳化、分散、拡張、湿潤、結合、安定化等の目的ではリグニンスルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキル硫酸エステル塩、ポリオキシアルキレンアルキル硫酸塩、ポリオキシアルキレンアルキルリン酸エステル塩等のアニオン性界面活性剤、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル、ポリオキシアルキレンアルキルアリアルエーテル、ポリオキシアルキレンアルキルアミン、ポリオキシアルキレンアルキルアミド、ポリオキシアルキレンアルキルアミド、ポリオキシアルキレンアルキルチオエ

ーテル、ポリオキシアルキレン脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシアルキレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシプロピレンポリオキシエチレンブロックポリマー等の非イオン性界面活性剤、ステアリン酸カルシウム、ワックス等の滑剤、イソプロピルヒドロジエンホスフェート等の安定剤、その他メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、カゼイン、アラビアゴム等があげられる。しかし、これらの成分は以上のものに限定されるものではない。

【0052】本発明に係わる農園芸用殺菌剤における一般式（1）で表わされる化合物の含有量は、製剤形態によっても異なるが、通常粉剤では0.05～20重量%、水和剤では0.1～80重量%、乳剤では1～50重量%、フロワブル製剤では1～50重量%、ドライフロワブル製剤では1～80重量%であり、好ましくは、粉剤では0.5～5重量%、水和剤では5～80重量%、粒剤では0.5～8重量%、乳剤では5～20重量%、フロワブル製剤では5～30重量%およびドライフロワブル製剤では5～50重量%である。

【0053】補助剤の含有量は0～80重量%であり、担体の含有量は、100重量%から有効成分化合物および補助剤の含有量を差し引いた量である。

【0054】本発明組成物の施用方法としては種子消毒、茎葉散布等があげられるが、通常当業者が利用するなどの様な施用方法にても十分な効力を発揮する。施用量および施用濃度は対象作物、対象病害、病害の発生程度、化合物の剤型、施用方法および各種環境条件等によって変動するが、散布する場合には有効成分量としてヘクタール当たり50～1,000gが適当であり、望ましくはヘクタール当たり100～500gである。また水和剤、フロワブル剤または乳剤を水で希釈して散布する場合、その希釈倍率は200～20,000倍が適当であり、望しくは1,000～5,000倍である。

【0055】本発明の農園芸用殺菌剤は他の殺菌剤、殺虫剤、除草剤および植物成長調節剤等の農薬、土壌改良剤または肥効物質との混合使用は勿論のこと、これらとの混合製剤も可能である。殺菌剤としては例えば、トリアジメホン、ヘキサコナゾール、プロクロラズ、トリフルミゾール等のアゾール系殺菌剤、メタラキシル、オキサディキシル等のアシルアラニン系殺菌剤、チオファネートメチル、ベノミル等のベンズイミダゾール系殺菌剤、マンゼブ等のジチオカーバメート系殺菌剤およびテトラクロロイソフタロニトリル、硫黄等があげられ、殺虫剤としては例えば、フェニトロチオン、ダイアジノン、ピリダフェンチオン、クロルピリホス、マラソン、フェントエート、ジメトエート、メチルチオメトン、プロチオホス、DDVP、アセフェート、サリチオン、EPN等リン系殺虫剤、NAC、MTMC、BPMC、ピリミカブ、カルボスルファン、メソミル等のカーバメ

ート系殺虫剤およびエトフェンブロックス、ペルメトリン、フェンバレート等のピレスロイド系殺虫剤等があげられるが、これに限定されるものではない。

【0056】

【実施例】次に実施例を挙げて本発明化合物の製造法を具体的に説明する。

実施例1 N-アセチル-N-(2-フェニル)フェニル 4-トリフルオロメチル-2-メチルチアゾール-5-カルボン酸アミドの合成

60%水素化ナトリウム0.03gをTHF10mlに懸濁させ氷冷撹拌下にN-(2-フェニル)フェニル 4-トリフルオロメチル-2-メチルチアゾール-5-カルボン酸アミド0.20g(0.52mmol)のTHF2ml溶液を滴下した。5分間同温度で撹拌した後無水酢酸0.07g(0.98mmol)を滴下した。徐々に室温まで昇温させながら撹拌し溶媒を水中に注ぎ込み酢酸エチルで抽出した。有機層を水、飽和重曹水で順次洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を減圧下に留去し目的物を結晶として0.16g(収率71.7%)得た。

¹H NMR(CDCl₃, δ 値): 2.04(3H, s), 2.69(3H, s), 7.22-7.37(4H, m), 7.40-7.70(5H, m)

第9表

化合物 番号	R ¹	R ²	R ³	NMR(CDCl ₃ , δ 値)
1	アセチル	4-トリフルオロメチル-2-メチル -5-チアゾリル	フェニル	2.04(3H, s), 2.69(3H, s), 7.22-7.37(4H, m), 7.40-7.72 (5H, m)
2	イソブチリル	4-トリフルオロメチル-2-メチル -5-チアゾリル	フェニル	0.73(3H, d J=7.3Hz), 1.00(3H, d J=7.3Hz), 2.50(1H, sep- tet J=7.3Hz), 2.70(3H, s), 7.23-7.57(9H, m)
3	ヘプタノイル	4-トリフルオロメチル-2-メチル -5-チアゾリル	フェニル	0.83(3H, t J=7.3Hz), 1.09- 1.38(8H, m), 2.05-2.81(2H, m) 2.68(3H, s), 7.22-7.57(9H, m)
4	フェノキシアセチル	4-トリフルオロメチル-2-メチル -5-チアゾリル	フェニル	2.64(3H, s), 4.76(1H, d J=4.3 Hz), 4.79(1H, d J=4.3Hz) 6.69(2H, m), 7.20-7.34(6H, m) 7.42-7.64(6H, m)
5	N-フェニル カルバモイル	4-トリフルオロメチル-2-メチル -5-チアゾリル	フェニル	2.28(3H, s), 6.51(1H, bs) 7.15(2H, m), 7.34-7.54(14H, m)

【0057】実施例2 N-(N-エチルカルバモイル)-N-(2-フェニル)フェニル 4-トリフルオロメチル-2-メチルチアゾール-5-カルボン酸アミドの合成

60%水素化ナトリウム0.03gをTHF10mlに懸濁させ氷冷撹拌下にN-(2-フェニル)フェニル 4-トリフルオロメチル-2-メチルチアゾール-5-カルボン酸アミド0.25g(0.69mmol)のTHF2ml溶液を滴下した。5分間同温度で撹拌した後イソシアン酸エチル0.05mlを滴下した。徐々に室温まで昇温させながら撹拌し溶媒を水中に注ぎ込み酢酸エチルで抽出した。有機層を水、飽和重曹水で順次洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を減圧下に留去し目的物を結晶として0.24g(収率80.0%)得た。

¹H NMR(CDCl₃, δ 値): 1.21(3H, t J=7.3Hz), 2.57(3H, s), 3.41(2H, m), 7.13-7.18(2H, m), 7.28-7.50(7H, m), 8.46(1H, bs)

【0058】この様な製造例によって製造される本発明の化合物のいくつかを第9表(表25~27)に示す。

【0059】

【表25】

【0060】

【表26】

第9表 (つづき)

化合物 番号	R ¹	R ²	R ³	NMR(CDCl ₃ , δ 値)
6	N-エチル カルバモイル	4-トリフルオロメチル-2-メチル -5-チアゾリル	フェニル	1. 21 (3H, t J=7. 3Hz), 2. 57 (3H, s), 3. 41 (2H, m), 7. 13-7. 18 (2H, m), 7. 28-7. 50 (7H, m), 8. 46 (1H, bs)
7	メチル	4-トリフルオロメチル-2-メチル -5-チアゾリル	フェニル	2. 55 (3H, s), 3. 25 (3H, s), 7. 18-7. 25 (2H, m), 7. 31-7. 48 (7H, m)
8	メキシメチル	4-トリフルオロメチル-2-メチル -5-チアゾリル	フェニル	3. 47 (3H, s), 4. 43 (1H, d J=10. 1Hz), 5. 54 (1H, d, J=10. 1Hz), 7. 15-7. 19 (3H, m), 7. 26-7. 50 (6H, m)
9	メキシエトキシ メチル	4-トリフルオロメチル-2-メチル -5-チアゾリル	フェニル	2. 56 (3H, s), 3. 37 (3H, s), 3. 53 (3H, s), 3. 57 (2H, m), 3. 77-3. 95 (2H, m), 4. 55 (1H, d J=10. 3Hz), 5. 65 (1H, d J=10. 3Hz), 7. 32-7. 44 (9H, m)

【0061】

【表27】

第9表 (つづき)

化合物 番号	R ¹	R ²	R ³	NMR(CDCl ₃ , δ 値)
10	アセチル	4-トリフルオロメチル-2-メチル -5-チアゾリル	2-メトキシ イミノエチル	2. 17 (3H, s), 2. 44 (3H, s), 2. 60 (3H, s), 3. 94 (3H, s), 7. 16 (1H, d J=8. 1Hz), 7. 31-7. 45 (2H, m), 7. 53 (1H, d J=8. 1Hz)
11	アセチル	3-トリフルオロメチル-1-メチル 4-ヒラゾリル	フェニル	2. 08 (3H, s), 3. 92 (3H, s), 7. 26-7. 33 (4H, m), 7. 42-7. 70 (5H, m)
12	プロパノイル	4-トリフルオロメチル-2-メチル -5-チアゾリル	フェニル	0. 73 (3H, t d J=7. 3Hz), 2. 10 (2H, m), 2. 35 (2H, m), 2. 68 (3H, s), 7. 19-7. 57 (9H, m)

【0062】参考例1 N-(2-イソプロピルフェニル)-2-メチル-4-トリフルオロメチルチアゾール-5-カルボン酸アミド (対照化合物A、特開平-221, 994号公報に記載の化合物)

実施例1においてアニリンとして2-イソプロピルアニリンを、カルボン酸として2-メチル-4-トリフルオ

ロメチルチアゾール-5-カルボン酸を用いた以外は全く同様の方法で行った。融点114~115℃の目的化合物を得た。

【0063】参考例2 N-(2-イソプロピルフェニル)-2-クロロニコチン酸アミド (対照化合物B、特開平-221, 994号公報に記載の化合物)

実施例 1 においてアニリンとして 2-イソプロピルアニリンを用いた以外は全く同様の方法で行った。融点 123～124.5℃の目的化合物を得た。

【0064】製剤例および生理試験例

次に本発明に係わる農園芸用殺菌剤の製剤例および試験例を示す。

製剤例 1 粉剤

化合物番号 1 の化合物 3 部、ケイソウ土 20 部、白土 30 部およびタルク 47 部を均一に粉碎混合して粉剤 100 部を得た。

【0065】製剤例 2 水和剤

化合物番号 1 の化合物 2.5 部、ケイソウ土 47 部、白土 2.5 部、リグニンスルホン酸ナトリウム 1 部およびアルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム 2 部を均一に粉碎混合して水和剤 100 部を得た。

【0066】製剤例 3 水和剤

化合物番号 1 の化合物 50 部、タルク 40 部、ラウリルリン酸ナトリウム 5 部およびアルキルナフタレンスルホン酸ナトリウム 5 部を混合し、水和剤 100 部を得た。

【0067】製剤例 4 水和剤

化合物番号 2 の化合物 50 部、リグニンスルホン酸ナトリウム 10 部、アルキルナフタレンスルホン酸ナトリウム 5 部、ホホワイトカーボン 10 部およびケイソウ土 2.5 部を混合粉碎し、水和剤 100 部を得た。

【0068】製剤例 5 乳剤

化合物番号 2 の化合物 10 部、シクロヘキサン 10 部、キシレン 60 部およびソルボール（東邦化学製界面活性剤）20 部を均一に溶解混合し、乳剤 100 部を得た。

【0069】製剤例 6 フロワブル剤

化合物番号 2 の化合物 40 部、カルボキシメチルセルロ

ース 3 部、リグニンスルホン酸ナトリウム 2 部、ジオクチルスルホサクシネートナトリウム塩 1 部および水 54 部をサンドグラインダーで湿式粉碎し、フロワブル剤 100 部を得た。

【0070】次に本発明化合物の農園芸用殺菌剤としての効力を試験例によって説明する。なお試験例においては、上記参考例の化合物を対照剤として用いた。

試験例 1 インゲン灰色かび病防除効果試験

温室内で直径 7.5 cm のビニールポットに子葉の展開まで 2 本づつ生育させたインゲン（品種：つるなしトッブクロープ）に、製剤例 3 に準じて調整した水和剤を所定濃度に希釈して、4 ポット当たり 50 ml づつ散布した。薬液が風乾した後、PDA 培地上で培養した灰色かび病菌から調製した分生孢子懸濁液（ 1×10^5 個/ml）を子葉上に噴霧接種し、20～23℃、湿度 95% 以上の温室に 7 日間保った。接種 7 日後、インゲン 1 葉あたりに灰色かび病の病斑が占める面積を次の指標に従って調査し、下記式（数 1）により防除価を算出した。結果を第 10 表（表 28、29）に示す。

発病度 0：発病なし

1：病斑の面積が 5% 以下

2：病斑の面積が 5～25%

3：病斑の面積が 25～50%

4：病斑の面積が 50% 以上

各処理区および無処理区の平均値を発病度とした

【0071】

【数 1】防除価 (%) = (1 - 処理区の発病度 / 無処理区の発病度) × 100

【0072】

【表 28】

第10表

化合物番号	有効成分濃度 (ppm)	防除価 (%)
本発明化合物 1	200 50	100 100
本発明化合物 4	200 50	100 33
本発明化合物 7	200 50	100 67
本発明化合物 8	200 50	100 100
本発明化合物 10	200 50	100 33
本発明化合物 11	200 50	100 100

【0073】

【表29】

第10表

化合物番号	有効成分濃度 (ppm)	防除価 (%)
対照化合物 A	200 50	90 65
対照化合物 B	200 50	27 0

【0074】

【発明の効果】本発明の一般式(1)で表される化合物を有効成分として含有する農園芸用殺菌剤は、キュウ

リ、トマト、イチゴ、ブドウ等各種作物の灰色かび病に対し優れた防除効果を示し、農園芸用殺菌剤として有用である。

フロントページの続き

(51)Int. Cl. ⁶

A01N 43/56

43/60

43/76

43/78

43/80

43/84

C07D 231/14

識別記号

片内整理番号

FI

技術表示箇所

B

B

A

101

102

102

241/24
 261/08
 263/32
 275/02
 277/56
 307/68
 333/06
 333/08
 401/12 2 3 1
 403/12 2 3 1
 405/12 2 3 1
 409/12 2 3 1
 413/12 2 3 1
 417/12 2 1 3
 2 3 1
 2 3 9
 2 6 1
 3 0 7
 3 3 3

(72) 発明者 松永 浩文
 千葉県茂原市東郷1144番地 三井東圧化学
 株式会社内
 (72) 発明者 勝田 裕之
 千葉県茂原市東郷1144番地 三井東圧化学
 株式会社内

(72) 発明者 柳瀬 勇次
 千葉県茂原市東郷1144番地 三井東圧化学
 株式会社内
 (72) 発明者 貴志 淳郎
 千葉県茂原市東郷1144番地 三井東圧化学
 株式会社内
 (72) 発明者 稲見 俊一
 千葉県茂原市東郷1144番地 三井東圧化学
 株式会社内